



# Background of the Invention

AB

【請求項 19】 前記架橋用官能基がグリシジル基あるいは水酸基であることを特徴とする請求項 18 に記載のインクジェットプリンタ用インク。

B

【請求項 20】 複数のインク吐出口とこれら複数の吐出口に対応して電気エネルギーをインク吐出エネルギーに変換するためのエネルギー変換手段とを有する記録ヘッドを備えたインクジェットプリンター用インクを使用されることを特徴とする請求項 1 に記載のインクジェットプリンタ用インク。

【請求項 21】 パインダー、有機溶媒、アニオン系、カチオン系及びノニオン系界面活性剤、防腐剤、防臭剤、皮膜防止剤、香料、顔料分散剤、顔料誘導体、レベリング剤、電荷調整剤及び湿潤剤からなる群から選択される少なくとも 1 種類の追加添加剤を更に含有することを特徴とする請求項 1 に記載のインクジェットプリンタ用インク。

【請求項 22】  $1 \sim 20 \text{ mP} \cdot \text{s}$  の範囲内の粘度を有することを特徴とする請求項 1 に記載のインクジェットプリンタ用インク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機溶媒に顔料を分散したインクジェットプリンター用インクに関する。更に詳細には、本発明は顔料の分散安定性が改善されたインクジェットプリンター用インクに関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、有機溶剤に顔料を分散したインクジェットプリンター用インク分野では、分散剤を利用して顔料の分散を行い、かつ、印字特性や保存安定性の改良が種々なされてきている。例えば、特開平 04-161467 号公報及び特開平 04-248879 号公報には、シリコン系有機溶媒に顔料、樹脂及び分散剤を含有するインクが記載され、即乾性を示すことにより優れた印字品質を得ることが示されている。

【0003】

また、特開平 05-25417 号公報には、着色した樹脂粒子を非極性の絶縁

性有機溶剤に分散したインクジェットインクが、記録紙上での滲みがなく印字乾燥性に優れ、ノズルの目詰まりがなく対擦過性に優れると記載されている。

~~【0004】~~

しかし、上記シリコン系有機溶媒を用いた場合、顔料を微細に分散する適当な分散剤がなく、顔料の分散粒径は $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ と大きいため、インクを長期保存すると沈降してしまい印字品質が低下してしまう。また、着色樹脂粒子を利用した場合も同様に、着色樹脂粒子を粉碎分散するために、分散粒径が大きく沈降してしまい印字品質の低下を起こす。また、有機溶媒も炭化水素系溶媒を使用するため、人体に対する安全性にも不安がある。

~~【0005】~~

さらに、一般的に販売されている顔料タイプの水性インクジェットインクは、耐水性に満足する物ではない。

~~【0006】~~

*Summary of the Invention*  
~~【発明が解決しようとする課題】~~

従って、本発明の目的は、顔料を微粒子で有機溶媒中に安定に分散し、長期保存しても沈降がなく印字安定性に優れ、耐水性や耐光性にも優れた印字品質が低下しない有機溶媒に顔料を分散した、人体に対する安全性の点でも優れたインクジェットプリンター用インクを提供することである。

~~【0007】~~

【課題を解決するための手段】

前記課題は、顔料及び有機溶媒を含有するインクジェットプリンタ用インクにおいて、シリコン系グラフトポリマーを配合し、前記顔料の外表面の少なくとも一部分に、前記シリコン系グラフトポリマーを吸着させた状態で、前記有機溶媒中に $0.01 \mu\text{m} \sim 0.3 \mu\text{m}$ の範囲内の粒径を有する粒子状に分散させることにより解決される。

~~【0008】~~

本発明者らの研究によれば、顔料の表面にシリコン系グラフトポリマーを吸着させた状態で有機溶媒中に粒径が $0.01 \mu\text{m} \sim 0.3 \mu\text{m}$ の粒子状に分散させることにより、顔料同士の立体反発力を高め顔料の沈降を防止すると共に、分

散安定性を高め印字安定性を改良でき、さらに、顔料と有機溶媒の利用により印字品質向上ができることを見出した。さらに、安全性の高いシリコン系有機溶媒を使用することにより、インクの安全性も高められることを発見した。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明のインクジェットプリンター用インクは基本的に、顔料、有機溶媒及びシリコン系グラフトポリマーを必須成分として含有している。

【0010】

シリコン系グラフトポリマーは、シリコンを有しているグラフトポリマーであって、かつ顔料の表面に吸着して、有機溶媒中に前記顔料を $0.01\mu\text{m} \sim 0.3\mu\text{m}$ の粒子状に分散していれば特に限定されないが、 $0.01\mu\text{m} \sim 0.3\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.015 \sim 0.2\mu\text{m}$ の粒径で自己分散化するものがより好ましい。一層好ましい粒径は、 $0.015\mu\text{m} \sim 0.1\mu\text{m}$ である。

【0011】

この明細書で使用されている“自己分散化”という用語は、有機溶媒に溶解せず、特別な分散を保護する保護コロイドや界面活性剤を使用せずにグラフトポリマーのみで分散していることを意味する。例えば、グラフトポリマーを溶解する有機溶媒に溶解させた後、この溶液と該グラフトポリマーを溶解しない有機溶媒とを混合した時に大きな塊とならず粒状に分散する現象が挙げられる。グラフトポリマーの粒径は、一般的な公知の粒度分布測定装置、例えば、レーザー方式や光散乱方式の粒度分布計や遠心沈降式粒度分布計等で測定できる。

【0012】

本発明のインクジェットプリンター用インク中のシリコン系グラフトポリマーを吸着させた顔料の粒子径は、印字品質の低下を考慮すると、 $0.01 \sim 0.3\mu\text{m}$ が好ましく、さらに $0.01 \sim 0.2\mu\text{m}$ がより好ましい。更に好ましい範囲は、 $0.01 \sim 0.1\mu\text{m}$ 、 $0.05 \sim 0.25\mu\text{m}$ 、 $0.1 \sim 0.3\mu\text{m}$ 又は $0.08 \sim 0.16\mu\text{m}$ である。

【0013】

本発明のインク中の顔料の一次粒子径の粒度分布は、 $0.01\mu\text{m} \sim 0.2\mu\text{m}$

# Brief Description of Drawings

71356

【0124】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の油性インクジェットプリンター用インクは、顔料の沈降や保存安定性と言った分散安定性を高めるとともに、印字安定性も改良された。また、顔料と有機溶媒の利用により耐水性や耐光性といった印字品質の向上もでき、さらに、安全性の高い高沸点のシリコーン系有機溶媒を使用することにより、インクの安全性も高めることができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】

図1は、実施例1における分散液組成物中の有機顔料のポリマー吸着前の電子顕微鏡写真である。

十四図

図2は、実施例1における分散液組成物中の有機顔料のポリマー吸着後の電子顕微鏡写真である。

# Detailed Description of the Invention

欲安定性を高め印字安定性を改良でき、さらに、顔料と有機溶媒の利用により印字品質向上ができることを見出した。さらに、安全性の高いシリコン系有機溶媒を使用することにより、インクの安全性も高められることを発見した。

[0009]

## 【発明の実施の形態】

本発明のインクジェットプリンター用インクは基本的に、顔料、有機溶媒及びシリコン系グラフトポリマーを必須成分として含有している。

[0010]

シリコン系グラフトポリマーは、シリコンを有しているグラフトポリマーであって、かつ顔料の表面に吸着して、有機溶媒中に前記顔料を $0.01\mu\text{m} \sim 0.3\mu\text{m}$ の粒子状に分散していれば特に限定されないが、 $0.01\mu\text{m} \sim 0.3\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.015 \sim 0.2\mu\text{m}$ の粒径で自己分散化するものがより好ましい。一層好ましい粒径は、 $0.015\mu\text{m} \sim 0.1\mu\text{m}$ である。

[0011]

この明細書で使用されている“自己分散化”という用語は、有機溶媒に溶解せず、特別な分散を保護する保護コロイドや界面活性剤を使用せずにグラフトポリマーのみで分散していることを意味する。例えば、グラフトポリマーを溶解する有機溶媒に溶解させた後、この溶液と該グラフトポリマーを溶解しない有機溶媒とを混合した時に大きな塊とならず粒状に分散する現象が挙げられる。グラフトポリマーの粒径は、一般的な公知の粒度分布測定装置、例えば、レーザー方式や光散乱方式の粒度分布計や遠心沈降式粒度分布計等で測定できる。

[0012]

本発明のインクジェットプリンタ用インク中のシリコン系グラフトポリマーを吸着させた顔料の粒子径は、印字品質の低下を考慮すると、 $0.01 \sim 0.3\mu\text{m}$ が好ましく、さらに $0.01 \sim 0.2\mu\text{m}$ がより好ましい。更に好ましい範囲は、 $0.01 \sim 0.1\mu\text{m}$ 、 $0.05 \sim 0.25\mu\text{m}$ 、 $0.1 \sim 0.3\mu\text{m}$ 又は $0.08 \sim 0.16\mu\text{m}$ である。

[0013]

本発明のインク中の顔料の一次粒子径の粒度分布は、 $0.01\mu\text{m} \sim 0.3\mu\text{m}$

0.29

6-  
mの範囲が好ましく、顔料の沈降の点から $0.01\mu\text{m}\sim0.2\mu\text{m}$ の範囲がより好ましい。顔料の粒度分布は、例えば、粗顔料をボール等の粉碎媒体と共にボールミルなどで乾式粉碎する方法、粗顔料をエチレングリコール、塩と共にニードル中で磨砕する方法、粗顔料を溶媒中でボールなどの粉碎媒体と共に湿式粉碎する方法や、粗顔料を特定の溶媒に溶解後析出する方法（例えば、硫酸に溶解後、水を加えるか、水中に加えるかして析出させる方法）等により、 $0.01\mu\text{m}\sim0.3\mu\text{m}$ の範囲内に制御することができる。

（~~鷹尾さん。「顔料の一次粒子径」とはポリマー吸着前の顔料粒子径のことですか？YESであれば、ポリマー吸着により粒径が増大し、凝状態 $0.3\mu\text{m}$ の場合、吸着後は $0.3\mu\text{m}$ 超になり、段落0008に記載した本発明の要件「 $0.01\mu\text{m}\sim0.3\mu\text{m}$ 」を満たさないことになるのではありませんか？）~~  
~~そうだね。発明する一次粒子径を0.2μmにすればいい。~~

~~[0014]~~

本発明のインク中のシリコン系グラフトポリマーが吸着した顔料は、分散安定性の観点から電荷を有していることが好ましい。例えば、顔料の電荷として、 $\zeta$ 電位の絶対値が、 $10\sim300\text{mV}$ が好ましく、 $15\sim200\text{mV}$ がより好ましい。

~~[0015]~~

本発明のインクジェットプリンタ用インクで使用できる顔料は、例えば、無機顔料、有機顔料及び溶剤に溶解しない染料などである。これらの顔料は単独でも、又は2種類以上を混合して併用することもできる。

~~[0016]~~

無機顔料としては、例えば、カーボンブラック、酸化チタン、亜鉛華、酸化亜鉛、トリボン、酸化鉄、酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、カオリナイト、モンモリロナイト、タルク、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、シリカ、アルミナ、カドミウムレッド、ベンガラ、モリブデンレッド、クロムバーミリオン、モリブデートオレンジ、黄鉛、クロムイエロー、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、チタニイエロー、酸化クロム、ビリジアン、コバルトグリーン、チタンコバルトグリ

ーン、コバルトクロムグリーン、群青、ウルトラマリンブルー、紺青、コバルトブルー、セルリアンブルー、マンガンバイオレット、コバルトバイオレット、マイカなどが挙げられる。カーボンブラックが特に好ましい。

#### 【0017】

有機顔料としては、アゾ系、アゾメチン系、ポリアゾ系、フタロシアニン系、キナクリドン系、アンスラキノン系、インジゴ系、チオインジゴ系、キノフタロン系、ベンツイミダザロン系、イソインドラザン系、イソインドリロン系顔料が好ましく、アゾ系、フタロシアニン系、キナクリドン系、ベンツイミダザロン系が特に好ましい。

(鷹尾さん。総括名称の他、使用可能な有機顔料の具体的個別名称を列挙することが好ましいと思います。例えば、実施例で使用した有機顔料の名称、入手先などです。)

#### 【0018】

溶剤に溶解しない染料としては、アゾ系、アントラキノン系、インジゴ系、フタロシアニン系、カルボニル系、キノンイミン系、メチン系、キノリン系、ニトロ系が好ましく、これらの中でも分散染料が特に好ましい。

(鷹尾さん。総括名称の他、使用可能な染料の具体的個別名称を列挙することが好ましいと思います。例えば、実施例で使用した染料の名称、入手先などです。)

#### 【0019】

本発明のインクジェットプリンタ用インクでは、顔料として、有機顔料及び／又はカーボンブラックを使用することが特に好ましい。

#### 【0020】

本発明のインクジェットプリンタ用インクにおいて、顔料（例えば、有機顔料及び／又はカーボンブラック）に対するシリコーン系グラフトポリマーの量は、



100172 に 折入  
有機顔料としては、

『C. 1. ピグメント レッド122、同 レッド202、同 レッド207、同 レッド209、同 バイオレット19等のキナクリドン系顔料；C. 1. ピグメント オレンジ48、同 オレンジ49等のキナクリドンキノ系顔料；C. 1. ピグメント バイオレット23、同 バイオレット37等のジオキサジン系顔料；C. 1. ピグメント ブルー15、同 ブルー15：1、同 ブルー15：2、同 ブルー15：3、同 ブルー15：4、同ブルー15：6、同 ブルー16、同 ブルー68、同 グリーン7、同 グリーン36等のフタロシアニン系顔料；C. 1. ピグメント イエロー108等のアントラピリミジン系顔料；C. 1. ピグメント オレンジ77、同 レッド168等のアンサンスロン系顔料；C. 1. ピグメント ブルー60等のインダンスロン系顔料；C. 1. ピグメント イエロー24等のフラバンスロン系顔料；C. 1. ピグメント イエロー196、同 レッド177等のアントラキノ系顔料；C. 1. ピグメント レッド123、同 レッド149、同 レッド178、同 レッド179、同 レッド190、同 レッド224等のペリレン系顔料；C. 1. ピグメント イエロー196、同 オレンジ43等のペリノン系顔料；C. 1. ピグメント イエロー138等のキノフタロン系顔料；C. 1. ピグメント オレンジ71、同 オレンジ73、同 レッド254、同 レッド255、同 レッド264、同 レッド272等のジケトピロロピロール系顔料、C. 1. ピグメント レッド88、同 レッド181、同 ブラウン27等のチオインジゴ系顔料；C. 1. ピグメント イエロー139、同 イエロー185、同 オレンジ69、同 レッド260等のイソインドリン系顔料；C. 1. ピグメント イエロー109、同 イエロー110、同 イエロー173等のイソインドリノン系顔料；C. 1. ピグメント イエロー101、同 イエロー129、同 オレンジ65等のアゾメチン系顔料；C. 1. ピグメント イエロー151、同 イエロー154、同 イエロー175、同 イエロー180、同 イエロー181、同 オレンジ36、同 レッド175、同 レッド176、同 レッド185等のベンズイミダゾロン系顔料；C. 1. ピグメント イエロー1、同 イエロー65、同 イエロー73、同 イエロー74、同 イエロー116、同 レッド3、同 レッド48：1、同 レッド48：2、同 レッド48：3、同 レッド53：1、同 レッド57：1、同 レッド115等のモノアゾ系顔料；C. 1. ピグメント イエロー12、同 イエロー13、同 イエロー17、同 イエロー81、同 イエロー83、同 オレンジ13、同 オレンジ16等のジスアゾ系顔料；C. 1. ピグメント イエロー93、同 イエロー95、同 イエロー128、同 レッド144、同 レッド166、同 レッド220、同 レッド221等の縮合アゾ系顔料などが挙げられる。顔料は粉末状、顆粒状あるいは塊状の乾燥顔料でも良く、ウェットケーキやスラリーでも良い。

ン、コバルトクロムグリーン、群青、ウルトラマリンブルー、紺青、コバルトブルー、セルリアンブルー、マンガンバイオレット、コバルトバイオレット、マイカなどが挙げられる。カーボンブラックが特に好ましい。

#### 【0017】

有機顔料としては、アゾ系、アゾメチン系、ポリアゾ系、フタロシアニン系、キナクリドン系、アンヌラキノン系、インジゴ系、チオインジゴ系、キノフタロン系、ベンツイミダゾロン系、イソインドラン系、イソインドリノン系顔料が好ましく、アゾ系、フタロシアニン系、キナクリドン系、ベンツイミダゾロン系が特に好ましい。

(鷹尾さん。総括名称の他、使用可能な有機顔料の具体的個別名称を列挙することが好ましいと思います。例えば、実施例で使用した有機顔料の名称、入手先などです。)

#### 【0018】

溶剤に溶解しない染料としては、アゾ系、アントラキノ系、インジゴ系、フタロシアニン系、カルボニル系、キノイミン系、メチン系、キノリン系、ニトロ系が好ましく、これらの中でも分散染料が特に好ましい。

(鷹尾さん。総括名称の他、使用可能な染料の具体的個別名称を列挙することが好ましいと思います。例えば、実施例で使用した染料の名称、入手先などです。)

#### 【0019】

本発明のインクジェットプリンタ用インクでは、顔料として、有機顔料及び／又はカーボンブラックを使用することが特に好ましい。

#### 【0020】

本発明のインクジェットプリンタ用インクにおいて、顔料（例えば、有機顔料及び／又はカーボンブラック）に対するシリコーン系グラフトポリマーの量は、

顔料１００重量部に対してシリコン系グラフトポリマーが５～３０００重量部の範囲内であることが好ましい。さらに、顔料に対するシリコン系グラフトポリマーの吸着量が、顔料１００重量部に対してシリコン系グラフトポリマーが２０～１０００重量部の範囲内にあればより好ましい。シリコン系グラフトポリマーの量が５重量部以上にすれば分散安定性が良く、また３０００重量部以下にすれば、分散液組成物中の顔料の含有量が減らないため、インクに利用するのに十分な顔料濃度を得ることができる。本発明のインクジェットプリンター用インクにおいて、顔料に対するシリコン系グラフトポリマーの量のより好ましい範囲は、顔料１００重量部に対して、３０～１０００重量部の範囲である。

#### ~~（００２１）~~

顔料（例えば、有機顔料及び／又はカーボンブラック）に対するシリコン系グラフトポリマーの吸着の正確なメカニズムは明確ではないが、化学的結合（例えば、電子のかたよりによる顔料表面の塩基性サイトとシリコン系グラフトポリマーの酸性サイトとの、あるいは顔料表面に導入された３級アミノ基とシリコン系グラフトポリマーに導入されたカルボキシル基のような酸-塩基結合、２価以上の金属イオンとシリコン系グラフトポリマーの造塩によるイオン結合、顔料表面の活性基を基に重合する共有結合等）、物理的吸着（例えば、シリコン系グラフトポリマーが溶媒に不溶になり凝集する凝集力による吸着、顔料とシリコン系グラフトポリマーを分散機で分散させる機械的吸着等）又は物理化学的吸着（例えば、シリコン系グラフトポリマーと顔料を分散し、顔料表面にシリコン系グラフトポリマーを吸着させながら顔料表面の活性基とシリコン系グラフトポリマーを反応させる等）のうちの何れか又はこれらが適当に複合することにより、シリコン系グラフトポリマーが顔料表面に吸着するものと思われる。

#### ~~（００２２）~~

顔料に対するシリコン系グラフトポリマーの吸着量の測定方法は、公知で一般的に慣用されている方法より求められる。例えば、インク中の不揮発分濃度を５％に調整後、インクを上澄み液が透明になるまで遠心分離を行い、上澄み液中のシリコン系グラフトポリマー濃度を測定することにより間接的に測定できる

~~29~~

相

~~【0023】~~

本発明のインクジェットプリンタ用インク中に用いることができる有機溶媒としては、極性が小さく、 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の電気抵抗率を有するものが好ましい。電気抵抗率の上限は一般的に、 $10^{12}$

~~10024~~

本発明のインクジェットプリンタ用インク中の有機溶媒の割合は、顔料１００重量部に対して５０～１００００重量部の範囲が好ましく、１００～３０００重量部の範囲がより好ましい。顔料１００重量部に対して有機溶媒が５０重量部未満の場合、粘度が高くなりすぎて印字できなくなる。

などの不都合が生じるので好ましくない。一方、顔料100重量部に対して有機溶媒が1000.0重量部超の場合、印字物の色が薄くなりすぎる、

などの不都合が生じるので好ましくない。

~~100251~~

107

シリコン系グラフトポリマーは、顔料を微細に分散する上で、また顔料の分散安定性を向上させる上で、極性基を有していることが好ましい。このような目的に適する極性基としては、特に限定されないが、塩基性基や酸性基、水酸基等が挙げられるが、特に顔料を微細に分散する上で、また、架橋反応させる上で酸性基と水酸基が好ましい。塩基性基としては、特に限定されないが、1級、2級、3級、4級アミノ基等が挙げられる。酸性基としては、特に限定されないが、カルボキシル基、スルホン酸基、ホスホン酸基、等が挙げられるが、特に分散液組成物の凝集を起こしにくいことや架橋反応の反応速度等から酸強度が弱いカルボキシル基がより好ましい。

#### 【0026】

シリコン系グラフトポリマーの酸価としては、 $5 \sim 100 \text{ KOHmg/g}$  の範囲が好ましい。酸価を  $5 \text{ KOHmg/g}$  以上にすれば、顔料との親和性が強くすることにより、微細なインクジェットプリンター用インクを得ることができ、分散安定性が向上する。また、 $100 \text{ KOHmg/g}$  を以下にすればシリコン系グラフトポリマーの酸強度が強くなるのを抑え、自己分散化を起こり易くし、合成時のゲル化を防ぎ合成をし易くする。

#### 【0027】

シリコン系グラフトポリマーの水酸基価としては、 $5 \sim 100 \text{ KOHmg/g}$  の範囲が好ましい。水酸基価を  $5 \text{ KOHmg/g}$  以上にすれば、顔料との親和性が強くし、微細なインクジェットプリンター用インクを得ることができ、分散安定性が向上する。また、 $100 \text{ KOHmg/g}$  以下にすれば、シリコン系グラフトポリマーの酸強度が強くなるのを抑え、自己分散化を起こり易くし、合成時のゲル化を防ぎ合成をし易くする。

#### 【0028】

シリコン系グラフトポリマーのアミン価としては、 $5 \sim 100 \text{ KOHmg/g}$  の範囲が好ましい。アミン価を  $5 \text{ KOHmg/g}$  以上にすれば、顔料との親和性を強くし、微細なインクジェットプリンター用インクを得ることができ、分散安定性が向上される。また、 $100 \text{ KOHmg/g}$  以下にすれば、シリコン系グラフトポリマーの酸強度が強くなるのを抑え、自己分散化を起こり易くし、合

成時のゲル化を防ぎ、合成をし易くする。

~~【0020】~~

また、シリコン系グラフトポリマーの数平均分子量は2000~50000の範囲が好ましい。数平均分子量2000以上にすれば、顔料を微細に分散し、顔料の沈降を防ぐことができる。また、分子量を5000以下にすれば、溶媒に溶解し易く、インクジェットプリンタ用インクの粘度が高くなりすぎるのを抑えることができる。より好ましい範囲は3000~30000である。

~~【0030】~~

シリコン系グラフトポリマーの種類としては、アクリル系、ポリエステル系、ポリウレタン系、エポキシ系、アミノ系高分子化合物等が好ましい材料として挙げられる。これらの高分子化合物は単独でも使用できるが、2種類以上を混合して併用することもできる。これらの種類の中でも、合成やグラフト化のしやすさ、極性基の導入のしやすさから、アクリル系高分子化合物がより好ましい。

~~【0031】~~

また、有機溶媒中での自己分散化のしやすさを考えると、グラフト化されたアクリル系高分子化合物は特に好ましい。これは、顔料に吸着する部分と有機溶媒に親和する部分が枝上に分岐することにより自己分散化しやすくなる。すなわち、グラフトの幹の末端が溶媒和しないので、自己分散化しやすくなる。また、酸性基と塩基性基をともに有する両性の高分子化合物も好ましい。

~~【0032】~~

グラフト化されたアクリル系高分子化合物としては、グラフト部の分子量が500~10000の範囲のものが好ましく、1000~3000の範囲のものがより好ましい。

~~【0033】~~

グラフト部としては、溶媒への親和性が良いことからシリコンが好ましい。

~~【0034】~~

シリコン系グラフトポリマーの製造方法は、極性基を有するモノマーとマクロモノマーとシリコンを有するモノマーとを、非反応性溶媒中、触媒の存在下又は不存在下で反応させて得られるものが挙げられ、中でも、極性基を有するモノ

ノマーとシリコーン系のマクロモノマーとを必須成分として重合してなるものが好ましい。また、反応性基を有するアクリル系高分子を合成後、反応性シリコーンと反応させグラフト化させる方法も好ましい。シリコーン系グラフトポリマーは重合しても塊状にならず、溶解するかあるいは微細な状態で分散するものが好ましく、粒径が $0.01\mu\text{m} \sim 0.3\mu\text{m}$ となるものが特に好ましい。

~~(腐尾さん、前記顔料の粒径が $0.01 \sim 0.3\mu\text{m}$ で、ポリマーの粒径が $0.01 \sim 0.03\mu\text{m}$ だと、顔料にポリマーが吸着すると、最低でも $0.02\mu\text{m}$ 、最高で $0.3\mu\text{m}$ の外径になりませんか？段落0.018における、「顔料吸着ポリマーの粒径が $0.01 \sim 0.3\mu\text{m}$ 」と矛盾するような気がします。)~~

~~【0035】~~

本発明で使用される極性基含有アクリルモノマーの中で、酸性基を極性基として有する好ましいモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、エタアクリル酸、プロピルアクリル酸、イソプロピルアクリル酸、イタコン酸、フマル酸、アクロイルオキシエチルフタレート、アクロイルオキシサクシネート等の如きカルボキシル基を有するモノマー、アクリル酸2-スルホン酸エチル、メタクリル酸2-スルホン酸エチル、ブチルアクリルアミドスルホン酸等の如きスルホン酸基を有するモノマー、メタクリル酸2-ホスホン酸エチル、アクリル酸2-ホスホン酸エチル等の如きホスホン酸基を有するモノマー、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシプロピルの如き水酸基を有するモノマーが挙げられ、なかでもカルボキシル基や水酸基を有するモノマーがより好ましい。

~~【0036】~~

また、塩基性基を有するモノマーとしては、アクリル酸アミド、アクリル酸アミノエチル、アクリル酸アミノプロピル、メタクリル酸アミド、メタクリル酸アミノエチル、メタクリル酸アミノプロピルの如き第1級アミノ基を有するモノマー、アクリル酸メチルアミノエチル、アクリル酸メチルアミノプロピル、アクリル

ル酸エチルアミノエチル、アクリル酸エチルアミノプロピル、メタクリル酸メチルアミノエチル、メタクリル酸メチルアミノプロピル、メタクリル酸エチルアミノエチル、メタクリル酸エチルアミノプロピル等の如き第2級アミノ基を有するモノマー、アクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジエチルアミノエチル、アクリル酸ジメチルアミノプロピル、アクリル酸ジエチルアミノプロピル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノプロピル、メタクリル酸ジエチルアミノプロピル、等の如き第3級アミノ基を有するモノマー、アクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライド塩、メタクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライド塩、アクリル酸ジメチルアミノエチルベンジルクロライド塩、メタクリル酸ジメチルアミノエチルベンジルクロライド塩等の如き第4級アミノ基を有するモノマーが好ましい。

#### 【0037】

グラフト部を導入するシリコン系マクロモノマーとしては、カチオン系触媒を用いてヒドロキシアルキレンモノメタクリレートにシロキサンオキサイドを付加反応させるポリエーテル系、多塩基酸とヒドロキシル基含有シリコンとをポリエステル化し次いでグリシジルメタクリレートとエステル化したエステル系、水ガラスを出発原料にメトキシ化について末端にメタクリレートを導入した物が特に好ましい。

#### 【0038】

上記シリコン系マクロモノマーとしては、メタクロイル基に直接もしくはアルキル基を介してジメチルシロキサンが結合したマクロマーが特に好ましく、例えば、X-22-174DX（信越化学社製）、AK-5、AK-30、AK-32（東亜合成社製）等が挙げられる。

#### 【0039】

他の重合しうる好ましいモノマーとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸-n-プロピル、アクリル酸-n-ブチル、アクリル酸-n-オクチル、アクリル酸ベンジル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸-n-プロピル



、メタクリル酸- $\alpha$ -ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸- $\gamma$ -ブチル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸ベンジル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、メタクリル酸オクチル、アクリル酸ラウリル、メタクリル酸ラウリル、アクリル酸セチル、メタクリル酸セチル、アクリル酸ステアリル、ステアリルメタクリレート、アクリル酸ベヘニル、ベヘニルメタクリレート等の如き（メタ）アクリル酸エステル；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $m$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、 $p$ -tert-ブチルスチレン等の如きスチレン系モノマー；イタコン酸ベンジル等の如きイタコン酸エステル；マレイン酸ジメチル等の如きマレイン酸エステル；フマル酸ジメチル等の如きフマル酸エステル；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル；アクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシプロピルの如き水酸基含有モノマー；エチルアクリル酸アミノエチル、アクリル酸アミノプロピル、メタクリル酸アミド、メタクリル酸アミノエチル、メタクリル酸アミノプロピル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル等の如きアミノ基含有モノマー；エチレンの如き $\alpha$ オレフィン等が挙げられる。

~~100401~~

触媒としては、 $\gamma$ -ブチルパーオキシベンゾエート、 $\gamma$ -ブチルパーオキシド、クメンパーヒドロキシド、アセチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等の如き過酸化物；アゾビスイソブチルニトリル、アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスシクロヘキサニカルボニトリル等の如きアゾ化合物が好ましい。

~~100411~~

非反応性溶媒としては、ヘキサノール、ミネラルスピリット等の如き脂肪族炭化水素系溶剤；ベンゼン、トルエン、キシレン等の如き芳香族炭化水素系溶剤；酢酸ブチル等の如きエステル系溶剤；メタノール、ブタノール等の如きアルコール系溶剤；メチルエチルケトン、イソブチルメチルケトンの如きケトン系溶剤；ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、 $N$ -メチルピロリドン、ピリジン等

の如き非プロトン性極性溶剤等が好ましい。また、これらの溶剤を併用してもよい。

**【0042】**

反応方法は、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合、レドックス重合等、公知一般的な方法が好ましいが、中でも反応方法がシンプルなことから溶液重合がより好ましい。

**【0043】**

この反応条件は、重合開始剤及び溶媒によって異なるが、反応温度が180℃以下、好ましくは30～150℃、反応時間が30分間～40時間、好ましくは2時間～30時間である。

**【0044】**

前述したように、本発明は顔料にシリコン系グラフトポリマーを吸着させ、顔料を分散安定化させかつ沈降を防止するわけであるが、種々の溶剤に対しての分散安定性の点から、シリコン系グラフトポリマーを架橋させて粒状物質に吸着させておけば、より分散安定性を向上させることができる。

**【0045】**

架橋の結合方式は、エステル結合、アミノ結合、ウレタン結合、エーテル結合あるいはラジカル反応によるC-C結合が好ましく、反応速度や反応時間、粒状物質の分散時の安定性等から、エステル結合が特に好ましい。

**【0046】**

自己分散化するシリコン系グラフトポリマーを架橋する方法としては、架橋剤を用いる方法と自己分散化する高分子化合物に架橋用官能基を導入する方法が好ましい。

**【0047】**

架橋剤としてはシリコン系グラフトポリマー中の極性基と反応するものが好ましく、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂や尿素樹脂の如きアミノ樹脂、トリレンジイソシアナート系プレポリマー、多官能芳香族ポリイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナートプレポリマー、キシレンジイソシアナートプレポリマーやリジイソシアナートプレポリマ

162

附

~~100491~~

~~10050~~

19

✓ 17 -

48

~~100531~~

本発明のインクジェットプリンター用インクにおいて、前記の顔料、有機溶媒及びシリコン系グラフトポリマーの基本必須成分の他に、必要に応じて、界面活性剤を含有させることもできる。

界面活性剤は、インクの表面張力や顔料の濡れ性を良好にし、ヘッドでの乾燥を防いだり、紙への滲みを防止したりする上で使用される。本発明のインクジェットプリンター用インクに使用される界面活性剤としては、例えば、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤及び両性界面活性剤が挙げられる。これらの中で特に好ましい界面活性剤は、アニオン性界面活性剤及びノニオン性界面活性剤である。

上記アニオン性界面活性剤としては、ステアリン酸ソーダせっけん、オレイン酸カリせっけんや半硬化牛脂脂肪酸ソーダせっけん等の脂肪酸塩、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸トリエタノールアミンや高級アルコール硫酸ナトリウム等のアルキル硫酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム等のアルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム等のアルキルスルホコハク酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム等のアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、アルキルリン酸カリウム等のアルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウムやポリオキシエチレンアルキル硫酸トリエタノールアミン等のポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウム等のアル

**Feeling**

キラルリル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキル燐酸エステル、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物が好ましい。

【0055】

カチオン性界面活性剤としては、ココナットアミンアセテートやステアリアルミンアセテート等のアルキルアミン塩、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライドやアルキルベンジルジメチルアンモニウムクロライド等の第4級アンモニウム塩、ラウリルベタインやステアリルベタイン等のアルキルベタイン、ラウリルジメチルアミノキサイド等のアミノキサイドが好ましい。

【0056】

ノニオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテルやポリオキシエチレン高級アルコールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルやポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン誘導体、オキシエチレン・オキシプロピレンブロックコポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリスステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエートやポリオキシエチレンソルビタントリオレエート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット等のポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル等の非イオン性界面活性剤が好ましい。

【0057】

本発明のインクジェットプリンター用インクの粘度は、 $1 \sim 20 \text{ mP} \cdot \text{s}$  の範囲が好ましい。 $1 \text{ mP} \cdot \text{s}$  以上であれば、インクのカートリッジからの漏れを防ぎ、 $20 \text{ mP} \cdot \text{s}$  以下にすれば、インクの飛翔性が安定する。さらに高速応答性を考慮すると  $2 \sim 15 \text{ mP} \cdot \text{s}$  がより好ましい。

04-181-24-0720  
0105 72 14:22  
2-18-  
0620313-032001  
100581

本発明のインクジェットプリンター用インクは、例えば、自己分散化するシリコーン系グラフトポリマーを用いて顔料（例えば、有機顔料）を該シリコーン系グラフトポリマーが溶解する有機溶媒中に分散した分散液と、該シリコーン系グラフトポリマーが溶解しない有機溶媒とを混合することにより該シリコーン系グラフトポリマーを析出させて顔料に吸着させた後、さらに必要に応じて、溶媒交換、各種添加剤の添加、顔料濃度調整あるいはろ過等を行い製造することができる。

100591

更に詳しくは、シリコーン系グラフトポリマーを用いて顔料（例えば、有機顔料）を該シリコーン系グラフトポリマーが溶解する有機溶媒中に分散する分散工程A、分散工程Aで得られた分散液中に該シリコーン系グラフトポリマーが溶解しない有機溶媒を注入するか、又は分散工程Aで得られた分散液を該シリコーン系グラフトポリマーが溶解しない有機溶媒中に注入して混合することにより該シリコーン系グラフトポリマーを析出させて顔料に吸着させる混合工程B、さらに、必要に応じてシリコーン系グラフトポリマーを架橋により固定化する架橋工程C、さらに必要に応じて溶媒を蒸留する濃縮工程Dからなる製造方法により分散液組成物を製造した後、各種添加剤の添加、顔料濃度調整あるいはろ過等を行う。

100601

分散工程Aにおいて、シリコーン系グラフトポリマーを有機溶媒に溶解し顔料を添加した後、必要に応じてガラスビーズ、スチールビーズやジルコニアビーズ等の分散媒体を用いて、ダイノールやDSP-ミルの如きビーズミル、ロールミル、サンドミル、アトライター、ニーダーやナノマイザーの如き高圧噴射ミル等の分散機により分散して分散液を得る。さらに必要に応じて、例えば界面活性剤や顔料分散剤、顔料誘導体、電荷発生剤等の各種添加剤を添加してもかまわない。

100611

分散機で分散する分散条件は、顔料の種類や分散機の種類によるが、経済性等

を考慮すると、温度 $0^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ の範囲で、分散時間は短ければ短いほうが好ましいが、 $0.1$ 時間 $\sim 10$ 時間/kgの範囲であれば生産性の点で好ましい。分散後の分散粒子径は、体積平均径でサブミクロン以下が好ましく、沈降凝集を考慮すると $0.5$ ミクロン以下がより好ましい。

#### ~~100021~~

分散粒子径の測定方法は特に限定されないが、公知で一般的に慣用されている方法が利用され、例えばレーザー散乱方式や遠心沈降方式の粒度分布測定装置により測定される。さらに、シリコン系グラフトポリマーを架橋するための架橋剤は、分散前あるいは分散後混合される。特に、分散時に反応等の影響がないことから分散後に混合することが好ましい。上記架橋剤の割合は、架橋して上記シリコン系グラフトポリマーを顔料に固定化できれば特に限定されないが、シリコン系グラフトポリマー $100$ 重量部に対して、 $2 \sim 100$ 重量部の範囲が好ましく、 $5 \sim 50$ 重量部の範囲がより好ましい。

#### ~~100631~~

次に混合工程Bにおいて、シリコン系グラフトポリマーが溶解しない有機溶媒を、分散工程Aで製造された分散液中に、あるいは、分散工程Aで得られた分散液をシリコン系グラフトポリマーが溶解しない有機溶媒に、ゆっくり添加し混合する。この場合、添加時あるいは添加後、スリーワンモーターやマグネチックスターラー、ディスパー、ホモジナイザー等の簡単な攪拌機を用いて分散液を均一に混合する。また、ラインミキサー等の混合機を用いて、シリコン系グラフトポリマーが溶解しない有機溶媒と分散工程Aで製造された分散液とを一気に混合する。さらに添加後、析出粒子をより微細化する目的で、ビーズミルや高圧噴射ミル等の分散機を用いてもかまわない。

#### ~~100641~~

シリコン系グラフトポリマーが溶解しない有機溶媒としては、シリコン系グラフトポリマーが溶解しなければ特に限定されないが、溶解性パラメーター $7.8$ 以下の有機溶媒が特に好ましい。溶解性パラメーター $7.8$ 以下の有機溶媒としては、例えば、ヘキサン、ミネラルスピリット、エクソン化学社製のアイソパーシリーズ等の如き脂肪族炭化水素系、ジアルキルポリシロキサンや環状ポリ

ジアルキルシロキサン等の如きシリコーン系、オリーブ油、ベニバナ油、ひまわり油、大豆油やあまに油等の植物油系、ジエチルエーテル等が挙げられる。ここで用いる有機溶媒の割合は、製造される分散液組成物中の顔料濃度を高くするためにシリコーン系グラフトポリマー 100重量部に対して 0~10000重量部の範囲が好ましい。

#### 【0065】

シリコーン系グラフトポリマーを架橋により固定化する架橋工程Cにおいて、架橋方法は特に限定されないが、加熱や紫外線、電子線等による架橋方法が挙げられる。特に、反応性の点あるいは簡単な装置で反応できることから加熱による方法が好ましい。加熱による架橋の温度としては、顔料の分散状態が破壊されない温度であれば特に限定されないが、好ましくは 200℃以下、より好ましくは 180℃以下である。

#### 【0066】

濃縮工程Dは、顔料濃度とインク特性に応じて実施される。また、濃縮工程は、架橋工程Cの前に行ってもかまわない。その溶媒を濃縮する方法としては、一般的な常圧あるいは減圧蒸留法が挙げられる。例えば、シリコーン系溶媒を用いてインクジェットインクにする場合、シリコーン系グラフトポリマーを溶解する有機溶媒の沸点をシリコーン系溶媒よりも低いものを利用し、常圧あるいは減圧蒸留により濃縮する。また、反対にシリコーン系グラフトポリマーを溶解する有機溶媒を用いてインクジェットインクにする場合、シリコーン系グラフトポリマーを溶解する有機溶媒より沸点の低いシリコーン系溶媒を利用し、常圧あるいは減圧蒸留により濃縮する。

#### 【0067】

さらに、本発明のインクジェットプリンタ用インクは、用途毎に応じてバインダー及び/又は有機溶媒を添加して、所定の粒状物質濃度やバインダー濃度に調整される。バインダーとしては、例えば、天然タンパク質、セルロース類、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、芳香族アミド、ポリアクリル酸、ポリビニルエーテル、ポリビニルピロリドン、アクリル、ポリエステル、アルキド、ウレタン、アミド樹脂、メラミン樹脂、エーテル樹脂、フッ素樹脂、スチレンア



クリル樹脂、スチレンマレイン酸樹脂等の合成高分子、感光性樹脂、熱硬化性樹脂、紫外線硬化樹脂又は電子線硬化樹脂等が好ましい。

~~【0068】~~

本発明のインクジェットプリンタ用インクには必要に応じて、皮はり防止剤、レベリング剤、金属石鹸やレシチン等の電荷調整剤、湿润剤、防腐剤、防臭剤、香料、顔料分散剤、顔料誘導体等を更に配合することができる。

~~【0069】~~

上記バインダー、有機溶媒や各種添加剤を本発明のインクジェットプリンタ用インクに添加して調整する方法は、ディスパーのような簡単な攪拌機を用いれば良く、従来の必要としていた分散機等が必要なく、省エネルギー化でき低コストでの生産を可能にする。

~~【0070】~~

本発明のインクジェットプリンタ用インクを適用されるプリンタとしては、複数のインク吐出口とこれら複数の吐出口に対応して電気エネルギーをインク吐出エネルギーに変換するためのエネルギー変換手段とを有する記録ヘッドを備えたインクジェットプリンタである。例えば、公知一般的なピエゾ方式やバブルジェットプリンタのようなサーマル方式である。とりわけ有機溶剤を使用することから安全性を考慮するとピエゾ方式のプリンタが好ましい。

~~【0071】~~

~~【実施例】~~

## *Description of Preferred Embodiment*

以下、実施例及び比較例を用いて、本発明を更に詳細に説明する。下記の記載において「部」及び「%」は、特に断りがない限り、『重量部』及び『重量%』を意味する。また、注意書きがない試薬は、全て和光純薬社製の試薬Ⅰ級を用いた。

~~【0071】~~

合成例 1 (シリコン系グラフトポリマーの調製)

n-ブチルメタクリレート	16.1部
ラウリルメタクリレート	10.0部
スチレン	35.0部

メタクリル酸	6. 9部
グリシジルメタクリレート	12. 0部
X-22-174DX (信越化学社製)	20. 0部
n-ブチルO (日本油脂社製のパーオキシエステル)	8. 0部

これらの成分を混合し、溶液を調製した。

#### 10072

次に、窒素導入管を備え付けた反応容器にメチルエチルケトン (和光純薬 (株) 試薬1級) 100部を計り込み、窒素シールをしながら75℃まで昇温した。上記溶液を、4時間にわたって滴下し、滴下終了後75℃で6時間反応させた。反応後の溶液は、不揮発分46. 1%、酸価44. 0KOHmg/g、数平均分子量11800のシリコン系グラフトポリマーであった。

#### 10073

この高分子化合物1部をジメチルシロキサン溶媒KF-96L-1. 0 (信越化学社製) で希釈した。ジメチルシロキサン溶媒を0. 5部加えたところで自己分散化し、平均粒径0. 045 $\mu$ m (コールター社製のレーザードップラー方式の粒度分布計N4 PLUSで測定) のディスパージョンを得た。

#### 10074

また、この高分子化合物1部を脂肪族炭化水素溶媒アイソパーG (エクソン化学社製) で希釈した。アイソパーGを1. 0部加えたところで自己分散化し、平均粒径0. 048 $\mu$ m (コールター社製のレーザードップラー方式の粒度分布計N4 PLUSで測定) のディスパージョンを得た。

#### 10075

#### 合成例2 (シリコン系グラフトポリマーの調製)

n-ブチルメタクリレート	21. 0部
スチレン	25. 0部
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	15. 0部
ラウリルメタクリレート	10. 0部
X-22-174DX (信越化学社製)	20. 0部
グリシジルメタクリレート	12. 0部

ブチルO (日本油脂社製のパーオキシエステル)

8. 0部

これらの成分を混合し、溶液を調製した。

100761

次に、窒素導入管を備え付けた反応容器にメチルエチルケトン (和光純薬 (株) 試薬1級) 100部を計り込み、窒素シールをしながら沸点まで昇温した。上記溶液を、4時間にわたって滴下し、滴下終了後還流しながら6時間反応させた。反応後の溶液は、不揮発分45.6%、水酸基価64.0 KOHmg/g、数平均分子量10400の高分子化合物であった。

100771

この高分子化合物1部をジメチルシロキサン溶媒KF-96L-1.0 (信越化学社製) で希釈した。ジメチルシロキサン溶媒を0.5部加えたところで自己分散化し平均粒径0.105 $\mu$ m (コールター社製のレーザードップラー方式の粒度分布計N4 PLUSで測定) のディスパージョンを得た。

100781

合成例3 (シリコーン系グラフトポリマーの調製)

n-ブチルメタクリレート

28.1部

ラウリルメタクリレート

10.0部

スチレン

35.0部

メタクリル酸

6.9部

X-22-174DX (信越化学社製)

20.0部

パーブチルO (日本油脂社製のパーオキシエステル)

8.0部

これらの成分を混合し、溶液を調製した。

100791

次に、窒素導入管を備え付けた反応容器にメチルエチルケトン (和光純薬 (株) 試薬1級) 100部を計り込み、窒素シールをしながら沸点まで昇温した。上記溶液を、2時間にわたって滴下し、滴下終了後還流しながら14時間反応させた。反応後の溶液は、不揮発分47.0%、酸価44.5 KOHmg/g、数平均分子量9900のシリコーン系グラフトポリマーであった。

100801

この高分子化合物1部をジメチルシロキサン溶媒KF-96L-1.0 (信越化学社製) で希釈した。ジメチルシロキサン溶媒を0.3部加えたところで自己分散化し平均粒径0.119  $\mu\text{m}$  (コールター社製のレーザードップラー方式の粒度分布計N4 PLUSで測定) のディスパージョンを得た。

~~【0081】~~

合成例4 (シリコーン系グラフトポリマーの調製)

n-ブチルメタクリレート	26.8部
スチレン	30.0部
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	10.5部
4-ビニルピリジン	12.7部
X-22-174DX (信越化学社製)	20.0部
パーブチルO (日本油脂社製のパーオキシエステル)	8.0部

これらの成分を混合し、溶液を調製した。

~~【0082】~~

次に、窒素導入管を備え付けた反応容器にメチルエチルケトン (和光純薬 (株) 試薬1級) 100部を計り込み、窒素シールをしながら沸点まで昇温した。上記溶液を、2時間にわたって滴下し、滴下終了後還流しながら14時間反応させた。反応後の溶液は、不揮発分48.6%、水酸基価44.0 KOHmg/g、アミン価65.1 KOHmg/g、数平均分子量の高分子化合物であった。

~~【0083】~~

この高分子化合物1部をジメチルシロキサン溶媒KF-96L-1.0 (信越化学社製) で希釈した。ジメチルシロキサン溶媒を0.3部加えたところで自己分散化し平均粒径0.09  $\mu\text{m}$  (コールター社製のレーザードップラー方式の粒度分布計N4 PLUSで測定) のディスパージョンを得た。

~~【0084】~~

合成例5 (ポリマーの調製)

n-ブチルメタクリレート	16.1部
ラウリルメタクリレート	30.0部
スチレン	35.0部

メタクリル酸

6. 9部

グリシジルメタクリレート

12. 0部

パーブチルO (日本油脂社製のパーオキシエステル)

8. 0部

これらの成分を混合し、溶液を調製した。

~~【0085】~~

次に、窒素導入管を備え付けた反応容器にメチルエチルケトン（和光純薬（株）試薬1級）100部を計り込み、窒素シールをしながら沸点まで昇温した。上記溶液を、4時間にわたって滴下し、滴下終了後還流しながら6時間反応させた。反応後の溶液は、不揮発分47.3%、酸価44.2KOHmg/g、数平均分子量9800の高分子化合物であった。

~~【0086】~~

この高分子化合物1部をジメチルシロキサン溶媒KF-96L-1.0（信越化学社製）で希釈した。ジメチルシロキサン溶媒を0.8部加えたところで白濁し凝集してしまい平均粒径1.25 $\mu$ m（コールター社製のレーザードップラー方式の粒度分布計N4 PLUSで測定）のディスパージョンであった。

~~【0087】~~

合成例1から合成例5までの諸特性を表1に示す。

~~【0088】~~

~~【表1】~~

表1

	不揮発分	数平均分子量	酸価	水酸基価	アミン価	自己分散化粒径
合成例1	46.1%	11800	44.4	0	0	0.045 $\mu$ m
合成例2	45.6%	10400	0	64.0	0	0.09 $\mu$ m
合成例3	47.0%	9900	44.5	0	0	0.119 $\mu$ m
合成例4	48.8%	8700	0	44.0	65.1	0.09 $\mu$ m
合成例5	47.3%	9800	44.2	0	0	1.25 $\mu$ m

~~【0089】~~

#### 実施例1

300ccのガラス製コンテナを付けたダイノミルKDL型に、

合成例 1 のシリコン系グラフトポリマー 130.0部

顔料として Fastogen Blure TGR

(大日本インキ化学工業社製の銅フタロシアニンブルー顔料) 57.0部

フタロシアニン顔料誘導体としてソルスパス 5000 3.0部

メチルエチルケトン 37.0部

KF-96L-2 37.0部

3mmφ ジルコニアビーズ 250cc

を仕込み、5℃の水で冷却し、回転数 1000rpm で 2 時間分散し、分散スラリーを得た。その後、

上記分散スラリー 13.2部

メチルエチルケトン 30.9部

KF-96L-2 30.9部

を混合し、混合液とした。

~~1000g~~

次に、シリコン溶媒として KF-96L-2 を 75 部秤取し、300cc ナスフラスコに入れ、マグネチックスターラーで撹拌した。撹拌しながら、前記混合液をゆっくりと滴下し、粒状物質表面にシリコン系グラフトポリマーを析出させた。

~~1000g~~

滴下後、メチルエチルケトンを減圧蒸留にて脱溶媒し、さらに、120℃で 5 時間架橋反応させ、顔料濃度 4.75% の分散液組成物を得た。得られた分散液組成物は、分散粒径が 0.125μm (コールター社製のレーザードップラー方式の粒度分布計 N4 PLUS で測定)、また、この分散液組成物を KF-96L-1 を使用して不揮発分濃度を 5% に調整し、33500G の遠心力を 5 時間かけ上澄みの不揮発分から遠心沈降による樹脂吸着量を測定したところ、粒状物質 100 部に対して 80.5 部のシリコン系グラフトポリマーが吸着されていた。また、上記分散液組成物中の有機顔料のポリマーの吸着前と吸着後の透過型電子顕微鏡写真をそれぞれ図 1 及び図 2 に示す。図 2 に示されるように、ポリマーを吸着させた有機顔料には、図 1 における有機顔料単独の場合には見られない

ポリマーが明らかに顔料表面に吸着していることが確認できる。

~~100921~~

さらにKF-96-10を10部、上記分散液組成物を顔料換算で3部となる量(63.1部)にKF-96L-2を加え全量100部とし、口径1 $\mu$ mのフィルターでろ過し、顔料濃度3%の油性インクジェットプリンター用インクを調整した。

~~100931~~

このインクは、下記の表3に示すとおり、粒径や粘度はともに小さく、保存試験後の変化もなく沈降も見られなかった。また印字試験においても印字安定性や再吐出性にも非常に優れた特性を示した。

~~100941~~

#### 比較例1

500ccのプラスチック製ビンに、

顔料としてFastogen Blue TGR

(大日本インキ化学工業社製の銅フタロシアニンブルー顔料)	3.0部
MGS-F75 (日光ケミカルズ社製ノニオン界面活性剤)	0.5部
タマノール135 (荒川化学社製ロジン系樹脂)	3.0部
テクノケア FRV (東芝シリコン社製シリコンオイル)	29.5部
テクノケア FRV (東芝シリコン社製シリコンオイル)	5.0部
KF-96L-2 (信越化学社製ジメチルシロキサン)	37.0部
オレイルアルコール	22.0部
3mm $\phi$ シリコンアビーズ	300部

を計り取り、ペイントシェーカー(エイシン社製)で2時間分散し、油性インクジェットインクを作製した。

~~100951~~

このインクは、下記の表3に示すとおり、実施例1に比べ粒径や粘度が大きく、保存試験後粒径や粘度が大きくなり沈降も見られ印字安定性、再分散性に劣っていた。

~~100961~~

## 実施例 2

実施例 1 で使用した Fastogen Blue TGR 顔料と Solisperse 5000 のかわりに Cinquasia Magenta RT-355-D (チバスペシャリティケミカル社製) を使用した以外は、実施例 1 と同様にして、下記の表 2 に示す分散液組成物を調整した。

~~10097~~

さらに、実施例 1 と同様にして顔料濃度 3 % の油性インクジェットプリンター用インクを調整した。このインクは、表 3 に示すとおり、粒径や粘度はともに小さく、保存試験後の変化もなく沈降も見られなかった。また印字試験においても印字安定性や再吐出性にも非常に優れた特性を示した。

~~10098~~

## 比較例 2

実施例 2 で使用した合成例 1 のシリコン系グラフトポリマー 130.0 部のかわりに合成例 5 のポリマー 126.8 部とメチルエチルケトン 3.2 部を使用した以外は、実施例 1 と同様にして、下記の表 2 に示す分散液組成物を調整した。

~~10099~~

さらに、実施例 2 と同様にして顔料濃度 3 % の油性インクジェットプリンター用インクを調整した。このインクは、下記の表 3 に示すとおり、実施例 2 に比べ粒径が大きく、保存試験後沈降が見られた。また印字試験においても吐出不良を起こし印字安定性や再吐出性にも劣っていた。

~~10100~~

## 実施例 3

実施例 1 で使用した Fastogen Blue TGR 顔料と Solisperse 5000 のかわりに Yellow HG (クラリアント社製) を使用した以外は、実施例 1 と同様にして下記の表 2 に示す分散液組成物を調整した。

~~10101~~

さらに、実施例 1 と同様にして顔料濃度 3 % の油性インクジェットプリンター用インクを調整した。このインクは、下記の表 3 に示すとおり、粒径や粘度はとも



00287-00-0113 00287-00-0113  
00287-00-0113 00287-00-0113  
に小さく、保存試験後の変化もなく沈降も見られなかった。また印字試験においても印字安定性や再吐出性にも非常に優れた特性を示した。 281

~~10102~~

#### 実施例 4

実施例 1 で使用した Fastogen Blue TGR 顔料のかわりに Printex 85 (デグサ社製のカーボンブラック顔料) を使用した以外は、実施例 1 と同様にしておいて下記の表 2 に示す分散液組成物を調整した。

~~10103~~

さらに、実施例 1 と同様にして顔料濃度 3 % の油性インクジェットプリンタ用インクを調整した。このインクは、下記の表 3 に示すとおり、粒径や粘度はともに小さく、保存試験後の変化もなく沈降も見られなかった。また印字試験においても印字安定性や再吐出性にも非常に優れた特性を示した。

~~10104~~

#### 比較例 3

500 cc のプラスチック製ビンに、  
顔料として Printex 85

(デグサ社製のカーボンブラック顔料)	10.0 部
ノニオン OP80R (日本油脂社製ノニオン界面活性剤)	2.5 部
タマノル 510 (荒川化学社製フェノール系樹脂)	15.0 部
アイソパー L オレイルアルコール	75.0 部
3mmφ ジルコニアビーズ	300 部
を計り取り、ペイントシェーカー (エイシン社製) で 2 時間分散し、油性インクジェットインクを作製した。	

~~10105~~

このインクは、下記の表 3 に示すとおり、上記実施例に比べ粒径や粘度が大きく、沈降が見られ印字安定性に劣っていた。

~~10106~~

#### 実施例 5

実施例 1 で使用した合成例 1 のシリコーン系グラフトポリマー 130.0 部と

メチルエチルケトン 37 部のかわりに合成例 2 のポリマー 131.6 部とメチルエチルケトン 35.4 部を使用した以外は、実施例 1 と同様にして、下記の表 2 に示す分散液組成物を調整した。

~~10107~~

さらに、実施例 1 と同様にして顔料濃度 10% の油性インクジェットプリンタ用インクを調整した。このインクは、下記の表 3 に示すとおり、粒径や粘度はともに小さく、保存試験後の変化もなく沈降も見られなかった。また印字試験においても印字安定性や再吐出性にも非常に優れた特性を示した。

~~10108~~

#### 実施例 6

300 cc のガラス製コンテナを付けたダイノミル KDL 型に、  
合成例 3 のシリコーン系グラフトポリマー 127.7 部  
顔料として Fastogen Blure TGR  
(大日本インキ化学工業社製の銅フタロシアニンブルー顔料) 57.0 部  
フタロシアニン顔料誘導体としてソルスパス 5000 3.0 部  
メチルエチルケトン 39.3 部  
KF-96L-2 37.0 部  
3mm φ ジルコニアビーズ 250 cc  
を仕込み、5℃ の水で冷却し、回転数 1000 rpm で 2 時間分散し、分散スラリーを得た。その後、  
上記分散スラリー 13.2 部  
メチルエチルケトン 30.9 部  
KF-96L-2 30.9 部  
を混合し、混合液とした。

~~10109~~

次に、シリコーン溶媒として KF-96L-2 を 75 部秤取し、300 cc ナスフラスコに入れ、マグネチックスターラーで攪拌した。攪拌しながら、前記混合液をゆつくりと滴下し、粒状物質表面にシリコーン系グラフトポリマーを析出

させた。

~~【0110】~~

滴下後、メチルエチルケトンを減圧蒸留にて脱溶媒し、顔料濃度 4.85% の分散液組成物を得た。得られた分散液組成物は、分散粒径が  $0.174\mu\text{m}$  (コールター社製のレーザードップラー方式の粒度分布計 N4 PLUS で測定)、また、この分散液組成物を KF-96L-1 を使用して不揮発分濃度を 5% に調整し、33500G の遠心力を 5 時間かけ上澄みの不揮発分から遠心沈降による樹脂吸着量を測定したところ、粒状物質 100 部に対して 83 部のシリコーン系グラフトポリマーが吸着されていた。

~~【0111】~~

さらに KF-96-10 を 10 部と上記分散液組成物を顔料換算で 3 部となる量 (61.9 部) に KF-96L-2 を加え全量 100 部とし、口径  $1\mu\text{m}$  のフィルターでろ過し、顔料濃度 3% の油性インクジェットプリンタ用インクを調整した。

~~【0112】~~

このインクは、下記の表 3 に示すとおり、粒径や粘度はともに小さく、保存試験後の変化もなく沈降も見られなかった。また印字試験においても印字安定性や再吐出性にも非常に優れた特性を示した。

~~【0113】~~

#### 実施例 7

実施例 5 で使用した合成例 2 のシリコーン系グラフトポリマー 127.7 部とメチルエチルケトン 39.3 部のかわりに合成例 4 のポリマー 123.5 部とメチルエチルケトン 43.5 部を使用した以外は、実施例 1 と同様にして、下記の表 2 に示す分散液組成物を調整した。

~~【0114】~~

さらに、実施例 5 と同様にして顔料濃度 3% の油性インクジェットプリンタ用インクを調整した。このインクは、下記の表 3 に示すとおり、粒径や粘度はともに小さく、保存試験後の変化もなく沈降も見られなかった。また印字試験においても印字安定性や再吐出性にも非常に優れた特性を示した。

【0115】

ここで顔料濃度は分散液組成物を約 2 g アルミシャーレに計り取り、220℃のオープンで60分乾燥して測定した。

【0116】

下記の表 2 における、分散粒径はコールター社製のレーザードップラー方式の粒度分布計 N4 PLUS で分散平均粒径を測定した。また、吸着量は分散液組成物を KF-96L-1 (信越化学社製) を使用して不揮発分濃度を 5% に調整し、33500G の遠心力を 5 時間かけ上澄みの不揮発分から遠心沈降による顔料 100 に対する樹脂吸着量を測定した。

【0117】

【表 2】

表 2

	顔料	ポリマー	溶媒	顔料濃度	粒径	吸着量
実施例 1	Blue TGR	合成例 1	KF-96L-2	4.75%	0.125 $\mu\text{m}$	81
比較例 1	Blue TGR	ロジン	シリコン/アル コール	3.00%	0.895 $\mu\text{m}$	7
実施例 2	Magenta RT- 355-D	合成例 1	KF-96L-2	4.81%	0.178 $\mu\text{m}$	78
比較例 2	Magenta RT- 355-D	合成例 5	KF-96L-2	4.80%	1.523 $\mu\text{m}$	95
実施例 3	Yellow HG	合成例 1	KF-96L-2	4.79%	0.185 $\mu\text{m}$	82
実施例 4	Printex 85	合成例 1	KF-96L-2	4.85%	0.123 $\mu\text{m}$	82
比較例 3	Printex 85	フェノール	アイソハ-L	10.00%	0.789 $\mu\text{m}$	5
実施例 5	Blue TGR	合成例 2	KF-96L-2	4.79%	0.115 $\mu\text{m}$	90
実施例 6	Blue TGR	合成例 3	KF-96L-2	4.85%	0.174 $\mu\text{m}$	85
実施例 7	Blue TGR	合成例 4	KF-96L-2	4.79%	0.125 $\mu\text{m}$	83

【0118】

次に油性インクジェットプリンタ用インクの特性を調べた。ここで粒径はコーラ社製のレーザードップラー方式の粒度分布計N4 PLUSで測定した。また、粘度は東機産業社製R型粘度計で回転数100rpmで測定した。なお、100rpmで測定できないものは、回転数を小さくし測定した。保存試験は60ccガラス製容器にインクを40g計り取り密閉して、60℃の恒温槽に2週間放置した。その結果、沈降物が見られないものを○、沈降物が見られるものを×で表した。印字試験はエプソン社製C-520インクカートリッジに詰めてC-520インクジェットプリンターでA4用紙に印字し、印字安定性を電子工業協会のインジパターンを連続印字し、連続1000枚以上安定して印字できたものを○、クリーニングを必要としたが連続1000枚以上印字できたものを△、目詰まりを起こし印字できなくなったものを×で表した。再吐出性はインクをC-520インクジェットプリンターにセットして室温下1ヶ月放置した後、再度印字試験を行い、クリーニング1回内で安定した印字を示すものを○、クリーニング3回内で安定した印字を示すものを△、安定した印字を示さないものを×で表した。結果を表3に示す。

【0123】

【表3】

表3

	インク物性		保存試験後			印字試験	
	粒径	粘度	粒径	粘度	沈降物	印字安定性	再吐出性
実施例1	0.123	2.8	0.122	2.8	○	○	○
比較例1	0.903	3.8	1.324	4.2	×	×	×
実施例2	0.175	2.9	0.177	2.8	○	○	○
比較例2	1.451	3.1	1.415	3.5	×	×	×
実施例3	0.182	2.7	0.181	2.7	○	○	○
実施例4	0.117	2.7	0.116	2.7	○	○	○
比較例3	0.789	12.5	1.155	13.8	×	×	×
実施例5	0.113	2.9	0.111	2.9	○	○	○
実施例6	0.173	2.9	0.179	2.8	○	○	○
実施例7	0.122	2.7	0.125	2.7	○	○	○

[0124]

## 【発明の効果】

以上説明したように、本発明の油性インクジェットプリンター用インクは、顔料の沈降や保存安定性と云った分散安定性を高めるとともに、印字安定性も改良された。また、顔料と有機溶媒の利用により耐水性や耐光性といった印字品質の向上もでき、さらに、安全性の高い高沸点のシリコーン系有機溶媒を使用することにより、インクの安全性も高めることができた。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

実施例1における分散液組成物中の有機顔料のポリマー吸着前の電子顕微鏡写真である。

## 【図2】

実施例1における分散液組成物中の有機顔料のポリマー吸着後の電子顕微鏡写真である。